Untersuchungen

über

Derivate des Bromanilins

und

Bromtoluidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde zu Rostock

von

Walther Otto

aus Gera.

Leipzig,

Druck von C. W. Vollrath.

Ueber einige Derivate des Bromanilins und Bromtoluidins.

Bromanilin und Bromtoluidin sind basische Körper, deren Verhalten sich demjenigen des Anilins anschliesst.

Anilin selbst zeigt die grösste Analogie mit Ammoniak, welcher Thatsache man Ausdruck giebt durch die Betrachtung desselben, als ein Ammoniak, in welchem ein Atom Wasserstoff durch den Rest Phenyl C_6H_5 substituirt ist.

Die Entdeckung der haloidhaltigen Basen, welche durch A. W. Hofmann im Jahre 1845 erfolgte, hatte eine grosse Bedeutung für die theoretische Chemie, indem sich dieselbe mit einer Auffassungsweise, welche einige Zeit lang fast unbestritten herrschte, die dann aber von verschiedenen Seiten angefochten worden war, nicht mehr vereinigen liess.

Es ist diese Auffassungsweise die Hypothese, dass alle chemischen Erscheinungen bedingt seien, durch die electrische Anziehung respective Abstossung.

Nach der Entdeckung der haloidhaltigen Basen schien der Electrochemismus vollkommen überwunden zu sein; in neuerer Zeit finden aber die Thatsachen, welche demselben zu Grunde lagen wieder grössere Beachtung, so dass jetzt die Geschichte des Electrochemismus wiederum ein näher liegendes Interesse beanspruchen darf, und erlaube ich mir daher in wenigen Zügen diese Geschichte darzulegen.

Im Jahre 1772 hatte bereits Prystley die Raumvergrösserung beobachtet, welche durch längeres Hindurchschlagen des electrischen Funkens durch Ammoniak hervorgerufen, und Bertholet wenige Jahre später diese Raumvermehrung, als das Zerlegen des Ammoniaks in seine Bestandtheile, erkannt. Cavendish zeigte darauf im Jahre 1784, dass Electricität nicht nur im Stande sei, Verbindungen in ihre Bestandtheile zu zerlegen, sondern auch Bestandtheile zu Verbindungen zu vereinigen, indem derselbe durch die Einwirkung des electrischen Funkens auf Stickstoff und Sauerstoff die Bildung von Salpetersäure nachwies.

Obgleich man, auf diese Thatsachen fussend, unbestimmt vermuthete, dass bei den chemischen Erscheinungen electrische Kräfte thätig sein möchten, ging man jedoch erst näher auf diese Vorstellung ein, nach der im Jahr 1800 von Volta gemachten Entdeckung der galvanischen

Säule; durch diese wurden nun die Physiker und Chemiker in den Stand gesetzt, die galvanische Electricität verstärkt zu erhalten, und ihre Wirkung mit der der Reibungselectricität zu vergleichen. Kurz nach dieser Epoche machenden Entdeckung wurden auch die chemischen Wirkungen der galvanischen Säule bekannt, und glaubte man mit Anfang dieses Jahrhunderts eine genauere Einsicht über einen Zusammenhang zwischen der electrischen und chemischen Kraft zu erkennen.

Noch im Jahre 1800 fanden Nicholson und Carlisle bei ihren gemeinschaftlichen Untersuchungen über die Wirkung der Voltaischen Säule, dass bei Entladung des galvanischen Stroms durch Wasser sich aus diesem eine Gasentwicklung bemerkbar machte, indem dasselbe dabei in seine Bestandtheile zerlegt wurde. Hiermit war nun die galvanische Electricität als chemisches Agens erkannt. Erst vollkommen jedoch kam der zersetzende Einfluss der galvanischen Electricität durch Berzelius und Hisinger, welche ihre Untersuchungen über die Wirkung der galvanischen Säule auf Salze und Basen veröffentlichten, zur Geltung. Sie gelangten nämlich zu den wichtigen Resultaten, dass bei Entladung der galvanischen Säule durch eine Flüssigkeit sich die Bestandtheile derselben trennen, und zwar so, dass sich die einen um den positiven Pol, die

andern um den negativen Pol versammeln, und zwar am negativen Pole die Alkalien und Erden, am positiven Pole hingegen Säuren und oxydirte Körper; erkannten also zuerst den electrischen Unterschied zwischen Basen und Säuren.

Im Jahre 1819 stellte nun Berzelius seine electrochemische Theorie auf, nach welcher chemische Affinität oder Verwandtschaft, mit allen ihren Abänderungen nichts anderes ist, als die Wirkung der electrischen Polarität der Atome, Electricität also die erste Ursache aller chemischen Wirkungen. Auf Grundlage dieser Theorie suchte man die Elemente in eine sogenannte electrische Spannungsreihe zu ordnen, in der jedes Glied electropositiv bezüglich des einen, und electronegativ bezüglich des andern, ihm zunächst stehenden Gliedes erscheinen sollte.

Obgleich dieses Bestreben sich nicht vollständig realisiren liess, indem das electrische Verhalten der Elemente ein, durch vielerlei Verhältnisse bedingtes ist, wodurch bewirkt wird, dass ein und dasselbe Element je nach den Umständen unter welchen es sich befindet, eine verschiedene Stellung in der electrochemischen Reihe einnimmt, so erfreute sich diese Theorie doch fast allgemeiner Annahme, und wurde namentlich das Gebiet der Mineralchemie von ihr beherrscht. Damals war dieser Theil der Chemie in der That der am besten ausgebildete, und erst später be-

gann sich die organische Chemie zu entwickeln. Man fing an die bis dahin zusammenhangslosen Kenntnisse über die organischen Körper zu einem System zu gruppiren, wobei Anschauungen der unorganischen Chemie zu Grunde gelegt wurden.

Seit Lavoisier war die Chemie meist eine Chemie der Sauerstoffverbindungen, derselbe betrachtete diese Verbindungen als aus Sauerstoff und einem Radical, unter welchem er einen mit Sauerstoff verbundenen Bestandtheil verstand, bestehend. So bezeichnete derselbe den Kohlenstoff als das Radical der Kohlensäure und nannte z. B. Aepfelsäureradical u. s. w. den Theil, welcher in der gleichnamigen Säure mit dem Sauerstoff verbunden ist.

Berzelius nahm Lavoisiers Idee von den Radicalen an und bildete dieselbe weiter aus, indem er zunächst die Constitution organischer Verbindungen mit jener der unorganischen in Einklang zu bringen suchte. Berzelius glaubte nämlich, die Constitution organischer Verbindungen sei von jener der unorganischen nur darin verschieden, dass dort zusammengesetzte Körper, welche er auch Radicale nannte, sich wie die Elemente in letzteren verhielten.

Während die Radicaltheorie, nebst ihrer Begleiterin, der electrochemischen Hypothese, fast alle damals lebenden Chemiker anfangs zu ihren Anhängern zählte, häuften sich jedoch nach und

nach Thatsachen an, welche bald als Basis neuer Anschauungen dienten. Indem man das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegen Chlor studirte, machte man die wichtige Beobachtung, dass dieselben bei der Einwirkung des Chlors Wasserstoff verlieren, der an Chlor gebunden, als Chlorwasserstoffsäure fortgeht, während für jedes auf diese Weise austretende Aequivalent Wasserstoff ein Aequivalent Chlor in die Verbindung tritt.

So entdeckte Dumas im Jahre 1838, als er längere Zeit Chlor in concentrirte Essigsäure leitete, die Trichloressigsäure, und hat diese Entdeckung durch die Betrachtung, welche Dumas daran knüpfte, eine historische Bedeutung für die ganze theoretische Chemie erhalten. Obgleich in der Trichloressigsäure einen der Essigsäure sehr ähnlichen Körper an Stelle dreier Wasserstoffatome eine gleiche Anzahl Chloratome enthalten sind, und im Sinne der electrochemischen Theorie an Stelle des eminent electropositiven Wasserstoffs das ebenso electronegative Chlor getreten, so blieb doch der Character der Muttersubstanz erhalten.

Durch diese und noch andere Thatsachen veranlasst, trat Dumas als entschiedener Gegner der electrochemischen Theorie auf, und sprach die Idee aus, dass die chemischen Eigenschaften der zusammengesetzten Körper, weniger durch

ihre Natur, als durch die Gruppirung der in ihnen enthaltenen Atome, durch ihren Typus bedingt würden.

Die Entdeckung der haloidhaltigen Basen, welche auf den Typus Ammoniak bezogen wurden, schienen den vollgültigsten Beweis für Dumas Auffassungsweise zu geben, indem der basische Character der Type, respective des Anilins, das ist Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radical Phenyl substituirt ist, nicht aufgehoben würde. Es war dieses eine Thatsache, welche der electrochemischen Auffassungsweise direct widersprach.

Werden im Anilin mehrere Wasserstoffatome durch Haloidatome ersetzt, so verliert die Verbindung endlich doch alle basischen Eigenschaften, die Type wird nicht verändert, und wir erkennen, dass die chemischen Eigenschaften zusammengesetzter Körper nicht blos durch die Gruppirung der Atome, sondern durch die Natur derselben bedingt sind.

Schon eine genauere Betrachtung der Trichloressigsäure zeigt, dass ihre Stärke in quantitativer Beziehung grösser ist, als diejenige der typischen Verbindung, der Essigsäure, sie ist eine stärkere Säure als diese. In entschiedenerer Weise zeigt sich der Einfluss der eigenthümlichen Natur elementarer Atome auf den Character der Verbindungen bei den Basen, in welchen

Haloidatome Wasserstoff substituirend eingetreten sind. So ist wie schon früher erwähnt, Monobromanilin noch eine kräftige Base, Bibromanilin zeigt nur noch geringe basische Eigenschaften, welche bei Tribromanilin vollständig verschwunden sind.

Diese Thatsachen nun haben bewirkt, dass in neuster Zeit der Einfluss, welchen positive oder negative Bestandtheile auf den Character der Verbindungen ausüben, wieder grössere Aufmerksamkeit erlangt hat, und während noch vor wenigen Jahren die theoretische Chemie ein geringes Gewicht auf die electrochemischen Gegensätze legte, finden diese nunmehr wieder mehr Beachtung.

Einen Rest alter Anschauung des electrochemischen Gegensatzes finden wir in Kekulés Abhandlungen über die Constitution aromatischer Verbindungen, wo derselbe sagt:[1]) „Ist ein bestimmter Ort innerhalb eines Moleküls von Brom im Benzol eingenommen, so sind dadurch alle innerhalb der Anziehungssphäre dieses Bromatoms liegenden andern Atome, in Beziehung auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung ist wenigstens geschwächt. Ein zweites in das Monobromderivat eintretende Bromatom wird also die Nähe des schon vorhandenen

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXVII. S. 175.

Broms vermeiden; es wird einen möglichst entfernten Ort aufsuchen, weil dort die Summe der noch wirksamen Anziehungen eine möglichst grosse ist.

Das Irrige dieser Deduction ergiebt sich aus einer fast gleichzeitig publicirten Untersuchung von H. L. Buff über die Einwirkung von Brom auf Propionsäure.[1]) Diese Untersuchung ergab, dass das Brom, nicht wie man hätte erwarten sollen, in die positivste Gruppe der Propionsäure $H_3C—CH_2—CO_2H$ eintritt, sondern dasselbe tritt an das Kohlenstoffatom, welches die Reste CH_3 und CO_2H verbindet, welches also schon eine Affinität gegen eine negative Gruppe wirken lässt, wie dies nachstehende Gleichung veranschaulicht:

$$H_3C—CH_2—CO_2H + Br_2 =$$
$$HBr + H_3C—CHBr—CO_2H.$$

Den Beleg dafür, dass die Reaction in diesem Sinne stattfindet, gewann Buff durch Ueberführung der Brompropionsäure in gewöhnliche Milchsäure.

Wislicenus erhielt dieselbe durch Einwirkungen wässriger Chlorwasserstoffsäure auf ein Gemisch von Aldehyd und Blausäure und diese Bildungsweise ergiebt ihre Constitution.

Aldehyd besteht bekanntlich aus den beiden

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXX. 156—266.

Gruppen CH_3 und COH, dasselbe bildet mit Wasserstoff Alkohol, und mit Sauerstoff Essigsäure.

$$H_3C-COH+H_2=H_3C-C\begin{cases}H_2\\OH\end{cases}$$

Aethylalkohol.

$$H_3C-COH+O=H_3C-C\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

Essigsäure.

Bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Blausäure und Wasser, bildet sich Salmiak und Ameisensäure, bei Gegenwart von Aldehyd lagern sich jedoch die Theile der Ameisensäure H und CO_2H an dasselbe und es entsteht Milchsäure.

Man hat

$$H_3C-COH+H+CO_2H=$$

$$H_3C-C\begin{cases}H\\CO_2H\\OH\end{cases}$$

Milchsäure.

Die bekannte Constitution der gewöhnlichen Milchsäure gestattet nun einen Rückschluss auf die Constitution der Brompropionsäure, welche Buff in Milchsäure überführte. Milchsäure der Formel $H_3C-CH(OH)-CO_2H$ führt zu Brompropionsäure der Formel $H_3C-CHBr-CO_2H$, wonach also, wie schon erwähnt, Brom ein Atom Wasserstoff der negativeren Gruppe im Alkoholradical der Propionsäure substituirt.

Das Resultat der Untersuchung von Buff

befindet sich in bester Uebereinstimmung mit andern bekannten Fällen, in denen ebenfalls negative Atome an die negativen Gruppen der betreffenden Verbindungen treten. Besonders gehört hierher das Entstehen des Chloräthylidens $H_3C-CHCl_2$ bei Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl H_3C-CH_2Cl, wobei, wie man nach der electrochemischen Theorie, das Entstehen von Chloräthylen $ClCH_2-CH_2Cl$ hätte erwarten müssen, nicht entsteht.

Ein sehr bekannter Fall dieser Art liegt bei der Umwandlung der Alkohole in Säuren vor, indem hierbei Sauerstoff an das Kohlenstoffatom tritt, welches schon eine Affinität gegen Sauerstoff (im Wasserrest) wirken lässt.

Es entsteht z. B. aus Aethylalkohol

$$CH_3-CH_2-OH$$ Essigsäure

der Formel $CH_3-CO-OH$ und nicht

der Formel $COH-CH_2-OH$.

Die Darstellung des Xylols $C_6H_4(CH_3)_2$ aus Bromtoluol $C_6H_4Br(CH_3)$ und Jodmethyl zeigt an, dass Brom bei Einwirkung auf Toluol ebenfalls Wasserstoff der negativsten Gruppe substituirt, indem aus Bromtoluol der Formel $C_6H_5(CH_2Br)$ Aethylphenyl $C_6H_5-CH_2-CH_3$ und nicht Bimethylphenyl entsteht. Bei dieser Sachlage schien mir eine Untersuchung des Monobromanilins zur weitern Feststellung der Analogie desselben mit

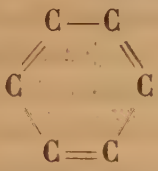
Anilin wünschenswerth, und habe ich eine solche Untersuchung ausgeführt.

Zum volleren Verständniss der Natur dieser Basen ist es nöthig, die Constitution derselben darzulegen, und so schreite ich nun zunächst zur Erörterung der Hypothese von Kekulé über die Constitution des Benzols, der Muttersubstanz des Anilins und Toluidins. Diese Hypothese, welche helles Licht über eine grosse Klasse von Verbindungen verbreitet hat, wurde zuerst in der schon oben erwähnten Abhandlung dargelegt.

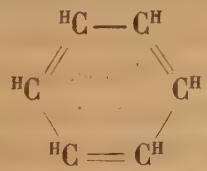
Benzol und seine näheren Abkömmlinge bilden eine eigenthümliche Gruppe der organischen Verbindungen, welche man als aromatische bezeichnet. Die Körper dieser Gruppe enthalten wenigstens sechs Atome Kohlenstoff und diejenigen, welche eine grössere Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, lassen sich in solche von sechs Atomen Kohlenstoff zerlegen. Dieses führt zu der Annahme, dass in allen diesen Verbindungen ein und dieselbe Atomgruppe, oder wie es Kekulé selbst nennt, ein und derselbe Kern enthalten, welcher aus sechs Kohlenstoffatomen besteht, und dass die Kohlenstoffatome innerhalb dieses Kerns in engerer Verbindung stehen.

Die Bindung mehrerer Kohlenstoffatome kann nun in verschiedener Weise stattfinden, die Atome können zu einfachen offenen, oder geschlos-

senen Ketten, oder auch zu Ketten mit Abzweigungen vereinigt sein. Im Allgemeinen wird angenommen, dass einfache Bindung zu offnen Ketten sich bei den Verbindungen der sogenannten Fettkörper vorfinden, und dass die Kohlenstoffatome des Benzols abwechselnd einfach und doppelt verbunden, sich zu einer ringförmig geschlossenen Kette vereinigen können, wie dies nachstehendes Schema veranschaulicht.



Im Benzol sind nun sechs Atome Wasserstoff mit den sechs Atomen Kohlenstoff verbunden, und nach der Hypothese von Kekulé bindet jedes Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom, wonach dem Benzol die Formel



zukommt.

Die sechs Wasserstoffatome des Benzolkerns können durch verschiedene Elemente substituirt werden, oder es können nach einer andern Ausdrucksweise die Wasserstoffatome des Kohlenstoffkerns des Benzols durch verschiedene Ele-

mente gesättigt werden. Geschieht die Sättigung dieser Verwandtschaftseinheiten durch Wasserstoff, so hat man das Benzol, während, wenn es durch Chlor, Brom oder Jod geschieht, Substitutionsproducte des Benzols erhalten werden, in welchen das den Wasserstoff substituirende Element in sehr inniger Verbindung mit dem Kohlenstoff steht, woraus sich die Beständigkeit dieser Verbindungen erklären lässt.

Lagert sich an den Benzolkern Sauerstoff, so muss derselbe, da jedes Sauerstoffatom nur durch eine seiner Verwandtschaftseinheiten gebunden ist, in die Verbindung noch ein einatomiges Element einführen, und entstehen so Derivate des Benzols, in welchen Wasserstoff durch die Hydroxylgruppe vertreten. Man erhält so z. B. Phenol $C_6H_5(OH)$.

Wird Stickstoff durch eine seiner drei Verwandtschaftseinheiten an den Kern gebunden, so geschieht es in der Weise, dass gleichzeitig in die Verbindung zwei Wasserstoffatome eingeführt werden, und entstehen so die Amidoderivate des Benzols z. B. Amidobenzol $C_6H_5(NH_2)$.

Werden die Verwandtschaftseinheiten des Benzols durch Kohlenstoff gesättigt, so bleiben noch in jedem Kohlenstoffatom drei Verwandtschaftseinheiten zu sättigen und es können daher noch drei Wasserstoffatome mit in die Verbindung geführt werden, man erhält auf diese Weise

Körper, welche als Methylderivate des Benzols angesprochen werden können, wie z. B. Toluol $C_6H_5(CH_3)$.

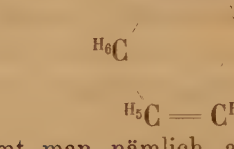
Ebenso wie im Benzol die Wasserstoffatome leicht durch Chlor, Brom, Jod oder Radicale substituirt werden können, ist dieses auch der Fall bei den Derivaten desselben, indem hier die Haloidatome Wasserstoff des Benzolrestes substituiren. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert die Constitution und Bildung des Amidobrombenzols, welche beweisen, dass die Substitution des Wasserstoffs durch Brom, nicht im Ammoniakrest, sondern im Kern stattfindet.

Amidobrombenzol oder Bromanilin, wird nämlich nicht nur durch directe Einwirkung von Brom auf Anilin oder substituirte Aniline erhalten, sondern auch durch Reduction solcher Nitroderivate des Benzols, welche ausser der Nitrogruppe noch Brom enthalten, also das Brom schon im Benzolkern enthalten war, ehe die Verbindung reducirt wurde. Ferner lassen sich durch Einwirkung von Brommethyl auf Bromanilin, wie Hofmann gezeigt hat[1]) die beiden Wasserstoffatome des Ammoniakrestes durch Methyl vertreten, indem sich Bimethylbromanilin bildet, was nicht möglich sein würde, wenn das Brom schon ein solches Wasserstoffatom substituirt hätte.

Nach dem schon oben gegebenen Schema

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV. 143.

lassen sich für das Bromanilin fünf isomere Fälle denken, je nachdem das Brom eine zu der Amidgruppe relativ verschiedene Stellung einnimmt.



Nimmt man nämlich an, dass in diesem Schema des Benzolkerns die Amidgruppe das mit H^1 bezeichnete Wasserstoffatom vertritt, so kann das noch hinzutretende Brom, je nachdem es das mit 2, 3, 4, 5 oder 6 bezeichnete Wasserstoffatom vertritt, fünf verschiedene Isomerien veranlassen.

So sind in der That bei mehreren Derivaten des Benzols drei isomere Modificationen bekannt, man kennt z. B. drei Körper, welche ihrem ganzen Verhalten nach als Bihydroxylderivate des Benzols, der Formel $C_6H_4(OH_2)$ angesprochen werden müssen, nämlich Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin, bei welchen die Isomerie auch dadurch veranlasst wird, dass die beiden Hydroxylgruppen sich an relativ verschiedenen Orten befinden. Es finden sich noch mehrere andere Fälle, in welchen Verbindungen des zweiwerthigen Benzolrestes C_6H_4 in drei Modificationen auftreten, dieses führt nun zu der Annahme, dass die Hypothese in Betreff der Constitution des Benzols noch nicht ganz richtig ist, indem nach derselben fünf Isomerien zu erwarten sind, oder aber, dass die Verschiedenheiten, bedingt durch die Lagerung der zum Benzol [illegible] addirten Reste unter gewissen Verhältnissen [illegible] sind, dass sie sich der Wahrnehmung entziehen.

So könnten etwa die Stellungen 2 und 6, oder 3 und 5 identische oder fast identische Producte bedingen.

Von Bromanilin sind bis jetzt blos zwei Modificationen bekannt, es erscheint aber nach dem eben Gesagten die Existenz einer dritten Modification ausser allem Zweifel.

Wie schon oben erwähnt, wurden die ersten haloidhaltigen Basen Monochlor- und Monobromanilin von A. W. Hofmann im Jahre 1845 entdeckt, indem derselbe Monobrom- und Monochlorisatin mit Kalihydrat der Destillation unterwarf. Mills und Griech, welche sich später mit Untersuchungen über substituirte Aniline beschäftigten, wandten zur Darstellung des Bromanilins ein einfacheres Verfahren an; nach deren Vorschlag soll man in eine kalt gesättigte Lösung von Acetanilid nach und nach Brom so lange unter Schütteln eintragen, bis die Flüssigkeit dauernd gelb erscheint. Das sich hierbei ausscheidende Bromacetanilid stellt eine röthlich weisse Masse dar, welche nach dem Abfiltriren und Lösen in heissem Wasser, kleine, weisse, nadelförmige Krystalle bildet.

Das so erhaltene Bromacetanilid wird nun mit concentrirter Kalilauge in eine Retorte gebracht und unter Einleiten eines starken Wasserdampfstroms destillirt, wobei das Bromanilin in Freiheit gesetzt, von den Wasserdämpfen mit übergerissen wird.

Die [illegible] Modification des Bromanilins wird auch [illegible] durch Reduction des Mononitrobrombenzol erhalten.

Ein isomeres oder Parabromanilin stellte

Griess dar, indem er das aus Binitrobenzol gewonnene Paranitranilin, in Paradiazo-nitrobenzol umwandelte, und aus diesem Paranitrobrombenzol darstellte, welches er dann zu Bromanilin reducirte.

Ich habe das meinen Untersuchungen als Ausgangspunkt dienende Bromanilin nach dem Verfahren von Mills und Griess, also aus Bromacetanilid dargestellt, bei dem Verfahren jedoch einige kleine Abänderungen angebracht.

Beim Schütteln einer Lösung von Acetanilid mit Brom bilden sich immer beträchtliche Mengen von Bibromacetanilid mit, indem das schon ausgeschiedene Monobromacetanilid durch weiteren Zusatz von Brom nochmals bromirt wird, welches sich als gelbe Massen am Boden des Gefässes ausscheiden, da Monobromacetanilid von Bibromacetanilid, weder durch fractionirte Krystallisation, noch durch irgend welches andere Mittel geschieden werden können, so erhält man beim Zersetzen mit Kalilauge ein Gemisch von Monobrom- und Bibromanilin. Durch das verschiedene Verhalten dieser beiden zu Chlorwasserstoffsäure gelingt es dieselben zu trennen. Das Gemisch beider wird mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei sich die betreffenden chlorwasserstoffsauren Salze bilden, zur Trockne verdampft, verliert jedoch das Bibromsalz die Säure und ist in Folge dessen dann in heissem Wasser unlöslich, während chlorwasserstoffsaures Monobromanilin leicht gelöst wird. Durch Zusatz eines Alkali fällt Monobromanilin aus der Lösung.

Da nach Befolgung dieser Vorschrift einerseits die erhaltene Ausbeute kaum annähernd der Theorie entspricht, andererseits aber auch die

Operation des Destillirens eine ebenso zeitraubende, wie lästige ist, indem dabei ein sehr heftiges Stossen auftritt, welches weder durch Hinzugeben von Platindraht noch Glasstückchen vermieden werden konnte, so versuchte ich diese Operation zu umgehen, was auch gelang, und verfuhr dabei auf folgende Weise.

Ein fast völlig von Bibromanilin freies Präparat wird erhalten, wenn man zu, in Wasser vertheilten Acetanilid unter Schütteln nach und nach so lange Bromwasser einträgt, bis die Flüssigkeit gelblich erscheint; das hierbei sich bildende Bromacetanilid zeigte eine ganz weisse Farbe, so dass es unnöthig erschien, dasselbe erst umzukrystallisiren.

Behufs der Ueberführung von Bromacetanilin in Bromanilin erhitzte ersteres blos so lange in einem Kolben mit aufgesetztem Kühler unter Zusatz von sehr concentrirter Kalilauge, bis Zersetzung eingetreten war, was nach ungefähr schon einer Stunde der Fall, goss nach dem Erkalten die über dem Bromanilin stehende Lauge ab und spülte mit Wasser öfters nach. Mit Chlorwasserstoffsäure dann zur Trockne verdampft, blieben beim Lösen in heissem Wasser nur Spuren von Bibromanilin zurück.

Monobromanilin wird von kaltem Wasser nicht gelöst, wenig von siedendem, aber fast in jedem Verhältniss von Alkohol und Aether. Es krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in langen weissen Nadeln, aus alkoholischer Lösung in sehr schönen glänzenden Octaëdern, welche bei 57° schmelzen, einmal geschmolzen, jedoch längere Zeit auch weit unter dem Schmelzpunkt ab-

gekühlt, flüssig bleiben, auf Zusatz eines Krystalles aber unter Freiwerden von Wärme sofort wieder erstarren. Der Luft längere Zeit ausgesetzt nehmen die Krystalle, wie fast alle Anilinpräparate, eine röthliche Farbe an. Auf 200° erhitzt, destillirt es unter geringer Zersetzung.

Da nun, wie oben erörtert, in Bromanilin das Brom im Benzolkern enthalten, und in Folge dessen, ebenso wie bei Anilin noch zwei vertretbare Wasserstoffatome vorhanden, so liess sich erwarten, dass sich diese Wasserstoffatome ebenso substituiren liessen, wie im Anilin selbst und ist es mir gelungen diese Voraussetzung durch Auffindung nachstehender Körper zu bestätigen.

Zweifach gebromtes Diphenyl-sulphocarbamid.

Bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Anilinlösung bildet sich leicht, unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff, Sulphocarbanilid nach folgender Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\Big\}\ 2+CS_2=\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N\Big\}\ 2\left\{CS\right\}^{II}+H_2S.$$

Während beim Zusammentreffen von Anilin und Schwefelkohlenstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur der Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt, und somit das Beginnen der Reaction anzeigt, ist dieses bei Anwendung von Bromanilin nicht der Fall, und erst durch Kochen einer alkoholischen Lösung mit Schwefelkohlenstoff tritt Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein. Die hierbei auftretende Reaktion verläuft in ganz gleicher Weise wie bei Anilin..

$$\left\{\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\\H\end{matrix}\right\}N\Big\}2+CS_2=\left\{\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right\}N\Big\}2\,(CS)^{II}+H_2S.$$

Der Schwefelkohlenstoff giebt also ein Aequivalent Schwefel ab, welcher sich mit zwei Aequivalenten Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff verbindet, während der Schwefelkohlenstoffrest die beiden Moleküle zu einem vereinigt.

Behufs der Darstellung dieses Körpers kochte ich eine alkoholische Lösung von Bromanilin mit Schwefelkohlenstoff in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlapparat so lange, bis das Entweichen von Schwefelwasserstoff mit Bleipapier nicht mehr nachweisbar, was nach ungefähr 48stündigen Kochen der Fall. Den überflüssigen Schwefelkohlenstoff entfernte nun durch Abdestilliren und überliess die Flüssigkeit der Krystallisation. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Säulen, schmilzt bei 178°, und erstarrt bei 154°; über 200° erhitzt, beginnt derselbe zu sublimiren; er ist sowohl in kaltem, wie heissem Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol. Alkalien und verdünnte Säuren lassen ihn vollständig unverändert. Durch längeres Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge oder besser durch Schmelzen mit Kalihydrat, wird daraus Bromanilin, Schwefelkalium und kohlensaures Kali gebildet. Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Verbindung, beim Erhitzen jedoch wird schweflige Säure und Kohlensäure erzeugt, während die Verbindung zerstört wird.

Zur Feststellung der Formel

$$C_{13}H_{10}Br_2N_2S = \left.\begin{matrix}(CS)^{II} \\ (C_6H_4Br)2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$$

wurde das Brom und der Schwefel in dem Körper bestimmt.

0,2455 Subst. gaben 0,2385 Ag. Br. = 41,344 pCt. Br.
0,429 „ „ 0,249 $BaSO_4$ = 7,792 „ S.

Obige Formel verlangt beziehungsweise
41,45 pCt. Brom und
8,29 „ Schwefel.

Zweifach gebromtes Diphenyl-carbamid.

Wird eine alkoholische Lösung von Diphenylsulphocarbamid längere Zeit mit Quecksilberoxyd oder mit Kalihydrat gekocht, so tauschen Schwefel und Sauerstoff die Stellen und es entsteht Diphenil-carbamid.

Im Sinne dieser Reaction behandelte ich das oben beschriebene zweifach gebromte Diphenilsulphocarbamid, um die gebromte Sauerstoffverbindung zu erhalten. Es ist mir jedoch nicht gelungen, den gesuchten Körper auf diese Weise zu erhalten, indem hierbei harzartige Substanzen entstanden, welche, obwohl zu verschiedenen Malen mit Wasserdämpfen destillirt, nicht erstarrten und daher nicht analysirt werden konnten. Dass sich der Körper auf diesem Wege nicht bildet, lässt sich blos dadurch erklären, dass sowohl durch Quecksilberoxyd, als auch Kalihydrat, Brom theilweis aus der Verbindung genommen wird, und in Folge dessen der Complex zerfällt. Mit Leichtigkeit jedoch wurde die Verbindung erhalten, als ich Bromanilin mit Harnstoff auf 150—170° im Oelbad so lange erhitzte, bis das Entweichen

von Ammoniak nicht mehr nachweisbar war. Die hierbei auftretende Reaction veranschaulicht folgende Gleichung:

$$\left(\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\}N\Big)2+N_2H_4(CO)^{II}=$$
$$\left(\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right)_2\Big\}N_2+2NH_3$$

Das so erhaltene zweifach gebromte Diphenyl-carbamid, krystallisirt in kleinen, regelmässigen Prismen, welche in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich sind, und selbst von siedendem Alkohol nur schwer gelöst werden. Auf 220 bis 225° erhitzt, beginnt dasselbe ohne vorheriges Schmelzen zu sublimiren.

Dass dem auf diese Weise dargestellten Körper in der That die Formel

$$C_{13}H_{10}Br_2N_2O=\left(\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right)_2\Big\}N_2$$

zukommt erhellt aus der Brombestimmung
0,35 Subst. gaben 0,3545 AgBr = 43,143 pCt. Br.
Die angeführte Formel beansprucht 43,343 pC. Brom.

Einen eigenthümlichen Weg zur Darstellung eines zweifach gebromten Diphenyl-carbamid verdanke dem Bestreben, grössere Mengen der zweifach gebromten Schwefelverbindung zu erhalten. Man konnte erwarten, dass zweifach gebromtes Diphenyl-sulphocarbamid, oder eine isomere Verbindung, schneller und einfacher, bei Einwirkung von Brom, auf das so leicht zu beschaffende Sulphocarbanilid erhalten würde. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass sich keine dieser Erwartungen realisirt, und man zu einem ganz anderen, als dem vorausgesetzten Ergebniss gelangt.

Fügt man nämlich zu einer alkoholischen Lösung von Sulphocarbanilid Brom, so wird dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausstossen von bromwasserstoffsauren Dämpfen absorbirt, gleichzeitig jedoch tritt hierbei eine höchst überraschende Reaction auf. Die vorher vollkommen klare Flüssigkeit trübt sich auf Zusatz von Brom sofort, und scheidet kleine gelbe Flocken aus, welche sich nach und nach durch Schütteln zusammenballen und am Boden des Gefässes ansammeln. Nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit erwiesen sich die ausgeschiedenen Massen bei der Untersuchung als reiner Schwefel. Beim längeren Stehenlassen der Lösung scheiden sich Krystalle ab.

Zunächst war nun festzustellen, ob der Schwefel sämmtlich aus der Verbindung herausgegangen, und wohin sich dann der durch Abscheiden von Schwefel freigewordene Kohlenstoff geworfen.

Eine alkoholische Lösung mit Quecksilberoxyd längere Zeit erhitzt, liess dasselbe vollständig unverändert, ebenso mit Natriumhydrat und Bleilösung gekocht, trat nicht die geringste Schwärzung ein, die Verbindung also Schwefel frei, während jedoch Brom in bedeutenden Mengen darin enthalten war.

Zur Bestimmung des Broms wandte ich an

0,449 Subst. diese gaben 0,459 pCt. AgBr = 43,476 pCt. Br

Diese Zahl führte zu zweifach gebromtem Diphenyl-carbamid, welche Annahme durch die Zersetzung, welche die Verbindung beim Kochen mit Kalilauge erleidet, bestätigt wurde. Hierbei entsteht nämlich Bromanilin und kohlensaures Kali,

indem der substituirte Harnstoff, die dieser Körperklasse eigenthümliche Zersetzung nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CO)^{II}\\ (C_6H_4Br\\ H)2\end{matrix}\right\}N_2+2\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O=\left(\begin{matrix}C_6H_4Br\\ H_2\end{matrix}\right)2N_2+K_2CO_3$$

erleidet.

Die bei Einwirkung von Brom auf Sulphocarbanilid auftretende Reaction verläuft demnach in folgendem Sinne

$$\left.\begin{matrix}(CS^{II}\\ (C_6H_5\\ H)2\end{matrix}\right\}N_2+4Br+H_2O=$$

$$\left.\begin{matrix}(CO)^{II}\\ (C_6H_4Br\\ H)2\end{matrix}\right\}N_2+2HBr+S.$$

Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dass der so erhaltene Körper in kleinen Nadeln krystallisirt, welche schon bei 215° zu sublimiren beginnen; bezüglich seiner Löslichkeit jedoch verhielt er sich ganz so wie die oben erwähnte Verbindung. Es konnte nun der Fall vorliegen, dass diese beiden Körper isomer. Um dies festzustellen, zersetzte eine grössere Menge der Substanz mit Kalilauge, um die Eigenschaften des so erhaltenen Bromanilins genau zu studiren. Der Schmelzpunkt dieses Bromanilins zeigte aber keine Abweichung von dem der gewöhnlichen Modification, sondern lag ebenfalls bei 57°, wurde aber dieses Bromanilin mit Harnstoff erhitzt, so erhielt man wieder nadelförmige Krystalle, während das oben beschriebene zweifach gebromte Diphenylcarbamid in Prismen krystallisirt.

Möglich nun, dass dieses Bromanilin in der That isomer mit dem gewöhnlichen ist, dass aber

die Eigenschaften beider nicht sehr von einander abweichen, und sich erst in ihren Derivaten grössere Unterschiede erkennen lassen.

Vierfach gebromtes Diphenyl-carbamid.

Behandelt man eine alkoholische Lösuug von Diphenyl-sulphocarbamid mit Brom im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit bei 100°, so erhält man das vierfach gebromte Diphenyl-carbamid; hierbei jedoch wird ein Theil des Schwefels durch überschüssiges Brom zu Schwefelsäure oxydirt, welche in bedeutenden Mengen in der Lösung enthalten.

Dasselbe ist ebenso wie die zweifach gebromte Verbindung völlig unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, und nur von siedendem Alkohol und Aether werden kleine Mengen gelöst. Dieser Körper krystallisirt in weissen, zu Büscheln vereinten Nadeln, welche auf 230°—235° erhitzt, zu sublimiren beginnen. Bei dem Zersetzen mit Kalilauge liefert er Bibromanilin, welches wie das aus Bibromacetanilid erhaltene bei 80° schmilzt.

Die Brombestimmung beweist, dass hier die vierfach gebromte sauerstoffhaltige Verbindung

$$C_{13}H_8Br_4N_2O=(C_6H_3Br_2)_2\left\{\begin{matrix}(CO)^{II}\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

vorliegt.

0,2805 Subst. gaben 0,399 AgBr = 60,535 pCt. Br.

Obige Formel verlangt 60,606 pCt. Br.

Um zu sehen, ob auf Zusatz von Brom das Ausscheiden des Schwefels, während Sauerstoff an dessen Stelle tritt, eine allgemeine, in der aromatischen Reihe auftretende Reaction, behandelte

ich eine alkoholische Lösung von Sulphocarbtoluitid mit Brom, und war das Ergebniss, wie zu erwarten, dasselbe.

Zweifach gebromtes Ditoluyl-carbamid.

Dieser Körper wurde leicht auf die angegebene Weise erhalten. Er bildet zarte weisse Nadeln, welche auf über 260° erhitzt, ohne zu schmelzen, zu sublimiren beginnen, in Wasser, kaltem Alkohol und Aether unlöslich sind, sich aber in siedendem Alkohol lösen. Beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge zersetzte sich der Körper wie voraussichtlich in Monobromtoluidin und Kohlensäure. Die Brombestimmung gab folgende Zahlen.

0,356 Subst. = 0,336 AgBr = 40,174 pCt. Br

während die untenstehende Formel

$$C_{15}H_{14}Br_2N_2O=(C_7H_6Br)_2\left\{\begin{matrix}(CO)^{II}\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

40,201 pCt. Brom beansprucht.

Gebromtes Sulphocarbanil oder Gebromtes Phenylsenfoel.

Man erhält diese Verbindung leicht durch Destillation von zweifach gebromten Diphenyl-Sulphocarbamid mit wasserfreier Phosphorsäure. Behufs der Darstellung mischte ich gleiche Theile zweifach gebromtes Diphenyl-Sulphocarbamid mit Phosphorsäureanhydrit in einer Retorte von sehr schwer schmelzbarem Glas, und erhitzte so lange, bis die in der Retorte noch befindliche Masse sich nicht weiter aufblähte. Da der grösste Theil der Substanz schon im Retortenhals erstarrt war, so wurde derselbe zerschlagen, und das mit Phos-

phorsäureanhydrit verunreinigte gebromte Phenylsenfoel mit absolutem Aether ausgezogen, und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden, zu Sternen vereinten Nadeln, von auffallend Anis ähnlichem Geruch, welche bei 60° schmelzen, bei 49° erstarren und auf 190° erhitzt ohne Zersetzung sublimiren. In Wasser ist die Verbindung nur wenig löslich, löst sich aber in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether. Mit Wasser lässt sie sich unverändert destilliren. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird die Verbindung unter Bildung von Kaliumsulphhydrat leicht zersetzt. Bei der Analyse gaben

0,326 Subst. 0,2865 AgBr = 37,392 pCt. Br
0,412 „ 0,441 $BaSO_4$ = 14,611 „ S

die Formel $C_7H_4BrNS = C_6H_4Br\left\{\begin{matrix}CS\\N\end{matrix}\right.$

verlangt 37,383 pCt. Brom, und
14,953 „ Schwefel.

Gebromtes Phenyl-Sulphocarbamid.

Entsteht durch directe Vereinigung von gebromten Sulphocarbanil mit Ammoniak. Zur Darstellung dieses Körpers löst man am zweckmässigsten gebromtes Sulphocarbanil in weingeistigem Ammoniak. Der Körper krystallisirt in kleinen glänzenden Rhomben, welche denselben Anis ähnlichen Geruch wie die vorige Verbindung zeigen, dieselben schmelzen bei 108° und erstarren bei 98°; auf 200° erhitzt beginnen sie unter geringer Zersetzung zu sublimiren. Mit Säuren verbindet sich der Körper zwar, giebt aber keine bestimmten krystallinischen Verbindungen, das-

selbe ist auch der Fall, wenn man versucht, ein Platinsalz darzustellen. Dass diesen Körper in der That die Formel

$$C_7H_7BrN_2S = C_6H_4Br\left\{\begin{matrix}(CS)^{II}\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$$

zukommt, beweist die Brombestimmung
0,367 Subst. gaben 0,298 AgBr = 34,604 pCt. Br,
die Formel verlangt 34,632 pCt. Br.

Gebromtes Sulphocarbbianilid.

Wird eine alkoholische Lösung des gebromten Sulphocarbanil mit Anilin behandelt, so scheiden sich, da die neu entstehende Verbindung schwerer löslich in Alkohol ist, Krystalle aus. Um das überschüssige Anilin zu entfernen, schüttelte die Krystalle mit schwach salzsäurehaltigen Wasser, und krystallisirte aus Weingeist um. Die so erhaltenen Krystalle bildeten kleine perlmutterglänzende Blättchen, welche den Geruch des Senfoels nicht mehr zeigten.

Das ganze Verhalten des Körpers ähnelte dem des oben beschriebenen zweifach gebromten Diphenyl-Sulfocarbamid, von welchem es sich durch den Mindergehalt eines Aequivalent Brom unterscheidet. In kaltem Alkohol und Aether ist die Verbindung schwer löslich, löst sich aber leicht in siedendem Alkohol; schmilzt bei 135°, erstarrt bei 122°, und sublimirt auf über 200° erhitzt. Zur Feststellung der Formel

$$C_{13}H_{11}BrN_2S = C_6H_4Br\left\{\begin{matrix}(CS)^{II}\\C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

wurde die Brommenge bestimmt.

0,531 Subst. gaben 0,3243 AgBr = 25,94 pCt. Br. während obige Formel

26,055 pCt. Brom verlangt.

Zum Schluss gebe ich hier noch ein Verzeichniss der von mir gefundenen und beschriebenen Verbindungen:

1) *Zweifach gebr. Diphenyl-Sulphocarbamid.*

$$\left.\begin{matrix}(CS)^{II}\\ (C_6H_4Br)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2.$$

2) *Zweifach gebr. Diphenyl-carbamid.*

$$\left.\begin{matrix}(CO)^{II}\\ (C_6H_4Br)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2.$$

3) *Vierfach gebr. Diphenyl-carbamid.*

$$\left.\begin{matrix}(CO)^{II}\\ (C_6H_3Br_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2.$$

4) *Zweifach gebr. Ditoluyl-carbamid.*

$$\left.\begin{matrix}(CO)^{II}\\ (C_7H_6Br)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2.$$

5) *Gebromtes Sulphocarbanil*

$$\left.\begin{matrix}CS\\ C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N.$$

6) *Gebromtes Phenyl-Sulphocarbamid.*

$$\left.\begin{matrix}(CS)^{II}\\ C_6H_4Br\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2.$$

7) *Gebromtes Sulphocarbbianilid.*

$$\left.\begin{matrix}(CS)^{II}\\ C_6H_4Br\\ C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$